Über Perchlorate des Wismuts, des Antimons und des vierwertigen Cers

---

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von Ernst Jenny
von Wenslingen (Baselland)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Stäfa, 1922.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und H. Rupe.

BASEL, den 4. Juli 1922.

H. Hassinger
Dekan.

Herrn Ernst Jenny wurde von der Mathem.-naturw. Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 4. Juli 1922 erlaubt, nur den vorliegenden Teil seiner Arbeit drucken zu lassen. Die Arbeit: „Ueber die Bestimmung der Bildungswärme des Aluminiumnitrides" kann eingesehen und entliehen werden: 1) in der chem. Anstalt der Universität Basel, 2) in der Universitätsbibliothek Basel, 3) in der schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Meinen lieben Eltern aus Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0194

A.

Ueber Wismutperchlorate.

I. Einleitung.

Ueber Verbindungen von Wismut und Perchlorsäure ist in der chemischen Literatur nur an einer Stelle berichtet.

Muir[1]) will durch Erwärmen von wässeriger Perchlorsäure und gepulvertem Wismut ein Perchlorat erhalten haben. Er gibt folgende Beschreibung:

„If metallic Wismuth be heated with an aqueous solution of perchloric acid, it is slowly converted into a withe noncrystalline mass. This substance is insoluble in water: when thoroughly washed and dried between folds of blottingpaper it presents the appearance of a bulky, pure withe powder which it is difficult to obtain equally divided as the particles tend to gather together and form small more or less compact masses. This substance yields the following numbers on analysis:

Bismuth 210. Calculated for $BiOClO_4$ 64,52 %, found: 65,44, 63,98, 64,44 %: These numbers agree very well with those required by the formula $BiOClO_4$, or it may be written $Bi(ClO_4)_3 . Bi_2O_3$.

Basic bismuth-perchlorate is almost perfectly insoluble in water even at 100°: it is very readily dissolved by hydrochloric or nitric acid; less readily by sulphuric acid; at a redheat it is decomposed with formation of bismuth-chloride which is slowly volatilised."

Es drängt sich hier sofort die Frage auf, ob nicht aus konzentrierteren Lösungen sich ein normales Wismutperchlorat darstellen lasse in Analogie zu dem bekannten Chlorid und Nitrat. Denn eine Bildung des stark basischen Salzes, das Muir erhalten haben will, ist bei Gegenwart eines Ueberschusses der starken Perchlorsäure kaum wahrscheinlich.

Auf Anregung von Herrn Prof. Fr. Fichter suchte ich nun (durch Darstellung von Wismutperchloraten) diese Frage aufzuklären.

II. Darstellung von Wismutperchloraten.

1. Ausgangsmaterial:

a) Perchlorsäure.

Da es wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der normalen Wismutsalze tunlich ist, nach Möglichkeit das Wasser auszuschliessen, arbeitet

[1]) Ch. N. *33*, 15 (1876).

man am besten mit hochprozentiger Säure. Wasserfreie Perchlorsäure ist nun eine recht unbequem zu handhabende und nicht ungefährliche Verbindung. Daher verzichtete ich auf ihre Darstellung und verwendete bei meinen Arbeiten das Dihydrat der Säure, das bei 203° C konstant siedet und einen Gehalt von 70—71 % Perchlorsäure aufweist. Durch Konzentration von 50 %iger Säure (in liebenswürdiger Weise von der Gesellschaft für Elektrochemie in Turgi zur Verfügung gestellt) auf dem Wasserbad und nachheriges Fraktionieren der Lösung, wobei ich die Temperatur nur bis zum Siedepunkt der Säure (200°) gehen liess, — sie also von wässriger Säure trennte, aber selbst nicht destillierte, um unnötige Verluste durch eventuelle Zersetzung zu vermeiden —, erhielt ich das Dihydrat. Eine solche Lösung von Perchlorsäure ist verhältnismässig beständig. In vor Licht möglichst geschützten Gefässen lässt sie sich etwa 2—3 Wochen aufbewahren. Nach dieser Zeit beobachtet man eine leichte Chlor-Entwicklung infolge der Zersetzung der Verbindung.

b) Wismut.

Die Darstellung von Wismuthperchloraten durch direktes Auflösen von metallischem Wismut in konzentrierter Perchlorsäure ist nicht ratsam. Nach seiner Stellung in der Spannungsreihe der Metalle entwickelt Wismut mit Säuren keinen Wasserstoff, sondern löst sich unter Reduktion der betreffenden Säuren auf. Eine Reduktion von Perchlorsäure führt aber zur Bildung von Chlorsäure oder Chlordioxyd, also höchst gefährlichen Verbindungen. Infolge Missachtung dieser Tatsache durch Muir hatte sich denn auch seinerzeit im hiesigen Laboratorium beim Nacharbeiten jener Angaben ein bedauerlicher Unfall ereignet.

Die Reduktion der Säure wird vermieden durch Anwendung von Wismuttrioxyd an Stelle des Metalles. Durch gelindes Glühen von basischem Wismutnitrat lässt sich das Oxyd leicht darstellen. Ein zu starkes Erhitzen des Nitrates ist zu vermeiden, da geschmolzenes Oxyd sich ungleich viel schwerer in Säure auflöst.

c) **Apparatur** zur Filtration der Salze unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit:

Da die normalen Wismutsalze sich sehr leicht hydrolysieren schon bei Gegenwart nur geringer Feuchtigkeitsmengen, waren zur Trennung der erhaltenen Kristalle von der Mutterlauge bestimmte Vorsichtsmassregeln zu treffen. Beim Absaugen war die Luftfeuchtigkeit auf alle Fälle auszuschliessen. Da es sich um das Absaugen von konzentrierter starker Säure handelte, kamen als Material nur der Goochtiegel oder der Alundumtiegel in Betracht. Ich verwendete den letzteren, da er einfacher zu handhaben ist, und man bei seiner Anwendung eine Verunreinigung der Kristallmassen durch etwaige Asbestfasern nicht zu befürchten hat. Dieser Tiegel sass mittelst Kautschukdichtung auf einem Vorstoss. Ueber Tiegel und Vorstoss war von oben ein zweiter Vorstoss von grösserer Weite gestülpt. Der Zwischenraum zwischen unterem und oberem Vorstoss wurde durch einen gutsitzenden Kautschukring luftdicht abgeschlossen. Die beim Absaugen allein durch die verengte Oeffnung des oberen Vor-

stosses eintretende Luft war sorgfältig getrocknet mittelst eines 50 cm langen mit Chlorcalcium gefüllten Rohres, eines ebenso langen mit von Schwefelsäure durchtränkten Bimssteinstücken gefüllten Rohres und zweier mit Schwefelsäure beschickter Waschflaschen. Eine möglichst ausgiebige Trocknung der Luft war darum nötig, weil ich jeweils etwa 5—10 Minuten Luft durchsaugte nach der Filtration, um möglichst alle den Kristallen noch anhaftende Perchlorsäure zu entfernen. Ich hielt es nämlich nicht für ratsam, die Kristallmasse durch Nachwaschen mit einer indifferenten Flüssigkeit von den letzten Spuren anhaftender Säure zu befreien, da durch diese Operation leicht doch Feuchtigkeit eingeschleppt werden konnte. Ein Nachtrocknen der Kristalle auf Ton im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Kali war nicht auf alle Fälle angebracht wegen der Gefahr der Verflüchtigung von Perchlorsäure aus den Salzen, ähnlich wie dies bei der Salpetersäure aus Wismutnitrat beobachtet worden ist.[1])

2. Analysenmethoden.

a) Wismutbestimmung.

Das Wismut wurde entweder als Sulfid gefällt und nach Treadwell[2]) im Goochtiegel bestimmt oder mit Ammoniumcarbonat gefällt und als Bi_2O_3 bestimmt durch Glühen des erhaltenen Niederschlages. Diese zweite Methode ist bedeutend bequemer und schneller auszuführen als die erste und liefert, wie doppelt nach beiden Methoden durchgeführte Analysen zeigten, ebenso genaue Resultate. Eine direkte Bestimmung des Wismuts durch Glühen des Perchlorates ist nicht statthaft, da ein geringer Teil in basisches Chlorid verwandelt wird, das bei höheren Temperaturen verhältnismässig flüchtig ist.

b) Perchlorsäurebestimmung.

Schwieriger steht es mit der Frage einer genauen Perchlorsäurebestimmung. In der Literatur sind verschiedene Angaben vorhanden. Treadwell[3]) gibt die Methode von L. Blangey an, die darin besteht, dass man Perchlorat durch Abrauchen mit Chlorammonium im Platintiegel zu Chlorid reduziert. Da jedoch der Platintiegel nicht unerheblich angegriffen wird, ist diese Methode bei den heutigen Platinpreisen nicht angängig, wie auch das abgeänderte Verfahren, wobei die Reduktion im Porzellantiegel unter Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure bewerkstelligt wird.

Viele Angaben finden sich über Perchlorsäurebestimmung im Salpeter, da ein Perchloratgehalt für Düngzwecke sehr schädlich ist. Alle diese Methoden beziehen sich jedoch auf Bestimmung von wenig Perchlorat in viel Nitrat und sind in unserem Falle nicht anzuwenden.

---

[1]) Ruge: J. prakt. Ch. *96*, 117 (1865).
Heintz: Pogg. *63*, 83 (1844).

[2]) Treadwell: Quant. Anal. (1907) S. 132.

[3]) Treadwell: Quant. Anal. (1907) S. 350/355.

Weitere Methoden beruhen auf der Reduktion von Perchlorat in wässeriger Lösung. Bekanntlich gibt es nur sehr wenige Reduktionsmittel, die in wässeriger Lösung Perchlorat zu reduzieren vermögen. Es kommen in Betracht: Hydroschweflige Säure, Ferrosalzlösungen, Titanosalzlösungen und in geringerem Masse die niederen Oxydationsstufen der Vanadin-, Molybdän- und Wolframsalze. Eine Methode mit Hydroschwefliger Säure ist von Tommasi[1]) ausgearbeitet worden.

Mit Titanosalzlösungen arbeitete Rothmund[2]). Die Ausführung der Reduktion geschieht folgendermassen:

Titansäurehydrat wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst (45 gr. $Ti(OH_4)$, [80 %] in 200 gr. conc. Schwefelsäure), indem man den dicken Brei unter öfterem Umrühren einige Tage stehen lässt und dann nicht über 120° erwärmt. Ist alles in Lösung gegangen, so wird die Lösung auf einen Liter verdünnt. Durch elektrolytische Reduktion dieser Lösung erhält man eine klare, violette Lösung von Titanosulfat $[Ti_2(SO_4)_3]$, die sich an der Luft äusserst leicht schmutzig violett färbt und trübt infolge von Oxydation und Bildung von Titansäure. Die Lösung ist daher unter sorgfältigem Luftabschluss aufzubewahren.

Zur Reduktion des Perchlorates wird das doppelte der theoretischen Menge der Lösung und etwas freie Schwefelsäure angewendet. (Für 0,1386 gr. $KClO_4$ = 30 ccm. einer Lösung, welche $^1/_2$ Mol Titan und 2 Mol Schwefelsäure im Liter enthält.) Die Reduktion wird durch zwei- bis dreistündiges Kochen am Rückflusskühler im Kohlendioxydstrom ausgeführt. Das entstandene Chlorid wird am besten nach Volhard (Treadwell: quant. Anal. 614 [1921]) mit einem Ueberschuss von Silbernitrat gefällt und der Ueberschuss mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert. Die in Treadwell Q. A. (1921) S. 613/14 angegebenen Massregeln wegen der verschiedenen Löslichkeit des Chlorsilbers und Rhodansilbers sind zu berücksichtigen, da man in verhältnismässig grosser Verdünnung arbeiten muss. Die ersten Perchlorsäurebestimmungen führte ich nach dieser Methode aus. Das Titanosulfat stellte ich jeweils erst unmittelbar vor Gebrauch in der nötigen Menge dar. Als Kathodenraum diente eine Tonzelle von 50 ccm. Inhalt. Im Anodenraum befand sich verdünnte Schwefelsäure. Als Anode diente eine wassergekühlte Bleischlange, als Kathode ein durchlöchertes Bleiblech (wegen besserer Zirkulation der Lösung). Titrimetrische Kontrollen zeigten, dass zwei Amp.-Stunden zur Reduktion dieser Menge Lösung genügten.

Die Methode bietet einige Nachteile. Erstens lässt sich das Ende der Reduktion nicht feststellen. Zweitens bietet die vollständige Entfernung des entstandenen Titansäurehydrates aus der Lösung wegen der feinen Beschaffenheit des Niederschlages grosse Schwierigkeiten. Der Farbenumschlag bei der Titration war infolge der anwesenden Trübung nicht scharf.

Ich verliess daher bald die Methode und arbeitete dann nach den Angaben von M. Dittrich und H. Bollenbach[3]), wonach Per-

[1]) B. *12*, 1701 (1879).

[2]) Z. f. anorg. Ch. *62*, 108 (1909).

[3]) B. *38*, (1905) 751.

chlorat durch Schmelzen mit Nitrit im Nickeltiegel zu Chlorid reduziert wird. Eine Schwierigkeit bietet die Beschaffung von möglichst chlorfreiem Nitrit. Da das Natriumnitrit weniger rein war, sah ich mich genötigt, das schwer zu pulverisierende, hygroskopische Kaliumnitrit anzuwenden. Um ein Entweichen von Perchlorsäuredämpfen aus den zu analysierenden Substanzen vor der Erreichung des Schmelzpunktes des Nitrites zu verhindern, umgab ich die Substanz sorgfältig mit einer Schicht fein gepulverter calcinierter Soda, so dass etwelche entweichende Perchlorsäure sich sogleich mit dem Karbonat umsetzte. Das Kaliumnitrit wurde jeweils auf seinen Chloridgehalt geprüft und derselbe in Rechnung gebracht. Das aus dem Perchlorat erhaltene Chlorid wurde nach Vertreibung der salpetrigen Säure nach Volhard titriert.

Eine weitere Methode zur quantitativen Bestimmung von Perchlorat besteht in seiner Fällung als Nitronperchlorat. Dieser Weg war schon bei Arbeiten über Tellurperchlorat in der Anstalt für anorganische Chemie mit Erfolg eingeschlagen worden. Siehe Fr. Fichter und Max Schmid[1]). Vergl. auch M. Busch: Gravim. Bestimmung der Salpetersäure.[2])

Das Nitronperchlorat ist jedoch in Wasser etwas löslich. Um den maximalen Fehler der Bestimmungen infolge dieser Löslichkeit zu kennen, sättigte ich 500 ccm. destillierten Wassers bei 80° mit Nitronperchlorat, stellte die Lösung 8 Stunden in Eiswasser und filtrierte das ausgeschiedene Nitronperchlorat ab. Vom Filtrat, das nun eine bei 0° gesättigte Lösung darstellte, brachte ich je 100 ccm. in vorher gewogene Bechergläschen und liess die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfen. Die Gewichtszunahme ergab die in 100 ccm. Wasser von 0° gelöste Menge Nitronperchlorat. Als Mittel dreier Versuche (0,0164, 0,0170, 0,0172 gr.) erhielt ich 0,0168 gr. Nitronperchlorat.

Diese Menge ist nun ganz bedeutend. Sie beträgt beispielsweise bei 0,3500 gr. Nitronperchlorat, wie sie etwa in einer Analyse erhalten wurde, 5 %. Es ist daher notwendig, die Flüssigkeitsmengen auf ein Minimum einzuschränken. Es mag auch sein, dass durch Verwendung des grossen Nitronacetatüberschusses, wie er vorgeschrieben ist, die Löslichkeit zurückgedrängt wird. Eine weitere Verminderung des Niederschlages durch das Auswaschen umging ich dadurch, dass ich als Waschflüssigkeit eine bei 0° gesättigte Nitronperchloratlösung verwendete. Durch diese Massregeln ist es möglich, den durch die Löslichkeit des Salzes verursachten Bestimmungsfehler genügend klein zu machen, denn die zur Fällung benützte Flüssigkeitsmenge betrug jeweils nur etwa 30—40 ccm.

Vor den Bestimmungen der Perchlorsäure durch Reduktion zu Chlorid hat die Nitronmethode den grossen Vorteil, dass ein Fehler in der Bestimmung von Nitronperchlorat, — auf Perchlorat umgerechnet —, nur einen Viertel ausmacht, während ein ebensolcher Fehler bei der Chloridmethode sich bei der Umrechnung auf Perchlorat dreimal vergrössert. Ein weiterer Vorteil besteht auch in der Einfachheit der auszuführenden

[1]) Z. f. anorg. Ch. *98*, 141 (1916).

[2]) B *38*, 861 (1905).

Operationen. Bei den späteren Ausführungen arbeitete ich daher ausschliesslich nach dieser, bei einiger Uebung genau arbeitenden Methode.

3. Beschreibung der Wismutperchlorate.

Je nach der Konzentration der Perchlorsäure und nach der Raschheit der Kristallisation, die durch Abkühlung konzentrierter Lösung oder durch Verdunsten verdünnter Lösungen herbeigeführt werden kann, erhält man verschiedene Wismutperchlorate. Aus den Analysenresultaten ergeben sich vier Salze:

Das neutrale Perchlorat mit dem Verhältnis $Bi : ClO_4 = 1 : 3$, ein basisches mit dem Verhältnis $Bi : ClO_4 = 1 : 2$ und zwei durch Wassergehalt und Kristallform verschiedene basische Salze mit dem Verhältnis $Bi : ClO_4 = 1 : 1$.

a) Neutrales Wismutperchlorat.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man langsam in kleinen Portionen Wismutoxyd in konzentrierter Perchlorsäure (70—71 %) auf. Die Lösung soll nicht mehr als 3 gr. Wismutoxyd auf 10 gr. 70 %ige Säure enthalten, damit die Kristallisation langsam in der Kälte einsetzt. Auch muss man nach jeder Zugabe von Oxyd die Lösung bis zum Auftreten von Perchlorsäure-Nebeln erhitzen, um möglichst das bei der Reaktion auftretende Wasser zu entfernen. Im Vakuumexsikkator kristallisieren nach einiger Zeit äusserst kleine sechsseitige Täfelchen aus, die in kugelförmigen Aggregaten zusammengelagert sind.

2. Analyse.

Die Isolierung dieser Salze und die Analysen sind äusserst schwierig, da die Luftfeuchtigkeit momentan einwirkt unter Bildung basischer Salze. Ich erhielt daher nie genau das Verhältnis $Bi : ClO_4 = 1 : 3$.

No.	Einwage	er. Bi_2O_3	% Bi	gr Nitr. Per.	% ClO_4	Verhältnis
1	0,4864	0,2092	38,5			
2	0,3702	0,1519	36,8			
3	0,3743	0,1463	35,83	0,7365	47,90	1 : 2,86
4	0,3165	0,1265	35,07	0,6203	47,71	1 : 2,78
5	0,1452	0,0629	38,8			
6	0,2560	0,1135	39,7	0,4949	47,06	1 : 2,45
ber. f. $Bi(ClO_4)_3 . 5\,aq.$			34,87 %		49,9 %	15,1 % H_2O

Die schnelle Veränderlichkeit der Salze an der Luft zeigt sich daraus, dass Salz 6, fünf Minuten auf einem Tontellerstück an der Luft gelegen, einen Gehalt von 46,07 % Bi und einen von 41,51 % ClO_4 ergab, was einem

Verhältnis Bi : ClO_4 = 1 : 1,865 entspricht. Die Kristalle sind wasserhaltig. Aus den Analysen 3 und 4 folgt ein Wassergehalt von 5 Molekülen. [$Bi(ClO_4)_3 . 5aq$ = 34,87 % Bi.] Dieser Kristallwassergehalt stände in Analogie zu dem Nitrat, das ebenfalls 5 Moleküle Wasser enthält.

3. Optische Eigenschaften der Kristalle.

Herr Dr. M. Romang hatte die Freundlichkeit, mir bei den kristallographischen Untersuchungen behülflich zu sein, da er im Besitze eines ausgezeichneten mikroskopischen Apparates ist. Ich spreche ihm an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

a) im linear polarisierten Licht: nie aufhellend.

b) im konvergent polarisierten Licht: es zeigt sich ein Achsenbild senkrecht zum Achsenaustritt. Das Achsenbild ist negativ.

Die Substanz bildet also hexagonale Tafeln (Basis 0001) und hat optisch negativen Charakter.

Der hygroskopischen Eigenschaften wegen mussten diese Untersuchungen unter absolutem Benzol vorgenommen werden, das sich den Perchloraten gegenüber als indifferent erwies.

4. Chemische und physikalische Eigenschaften der Kristalle.

Mit ganz wenig Wasser (Luftfeuchtigkeit) kann man unter dem Mikroskop eine Umkristallisation in Nädelchen und rhomboederförmige Kristalle beobachten, die weiter unten besprochen werden und dem Salz $BiO . ClO_4 aq.$ angehören. Durch geringes Erwärmen, um das Wasser zu verdunsten, ist die ursprüngliche Form nicht mehr zu erhalten. Es treten vielmehr Nebel von Perchlorsäure auf.

Löst man das Salz in viel Wasser, so kann man selbst bei grossen Verdünnungen keine Fällung beobachten. Auch beim Kochen erhält man keine Niederschläge. Eine komplexe Verbindung liegt nicht vor, denn alle Wismutreaktionen treten momentan ein beim Zusammenbringen mit dem betreffenden Reagens. Dieses abnorme und bemerkenswerte Verhalten erklärt sich vielmehr daraus, dass die durch Hydrolyse entstehenden basischen Perchlorate ebenfalls leicht lösliche Körper darstellen.

Beim Erhitzen des trockenen Salzes verliert es Perchlorsäure und geht erst in ein basisches Wismutperchlorat über.

b) Basisches Wismutperchlorat. Bi : ClO_4 = 1 : 2.

Es muss hier bemerkt werden, dass es nicht völlig sicher steht, ob ein einheitliches Salz der Zusammensetzung $Bi . OH . (ClO_4)_2 . H_2O$ existiert, oder ob es sich hier um Mischungen von $Bi(ClO_4)_3$ und $BiO . ClO_4$ handelt. Ich erhielt anfangs Kristallisationen in Prismen, die jedenfalls dem tetragonalen System angehören. Bei der mikroskopischen Untersuchung späterer Präparate konnten solche Kristallformen nur noch vereinzelt gefunden werden.

1. Darstellung: Das Salz kann dargestellt werden durch Sättigung einer konzentrierten Perchlorsäurelösung mit Wismutoxyd. Schon beim Abkühlen erstarrt die ganze Lösung zu einem Kristallbrei. Die

Analysen ergeben ein Verhältnis $Bi : ClO_4 = 1 : 1{,}7$ bis 2. Die Kristalle sind so fein und dicht, dass mit der Lupe keine Formen erkannt werden können.

Dasselbe Salz entsteht beim Auskristallisierenlassen einer konzentrierten, gesättigten Wismutoxyd-Perchlorsäure-Lösung an der Luft.

2. Analysen.

No.	Einwage	er. Bi_2O_3	% Bi	ccm $AgNO_3$ [1]	% ClO_4	Verhältnis
1	0,7405	0,3795	45,95			1 : 2,007
	0,5473			24,75	44,11	
2	0,2804	0,1489	47,61			
	0,4865			21,35	42,81	1 : 1,86
	0,2732			13,64	48,7	
3	0,3737	0,1985	47,6			
	0,3985	0,2098	47,2			1 : 2,00
	0,3640			17,0	45,56	
				gr Nitronperchl.		
4	0,2319	0,1180	45,62	0,3862	40,54	1 : 1,84
5	0,4588	0,2455	48,06	0,7554	40,08	1 : 1,74
6	0,3722	0,2023	48,73	0,6186	40,46	1 : 1,72
	0,6102	0,3351	49,2	0,9942	39,66	1 : 1,67
ber. f. $Bi . OH . (ClO_4) . {}_2H_2O$			47,0 %		45,01	4,0 % H_2O

Der Wassergehalt der Verbindung berechnet sich zu 1 Mol H_2O, entsprechend den oben angegebenen berechneten Analysenzahlen.

Die Möglichkeit der Existenz eines solchen Salzes ist vorhanden, indem nämlich ein basisches Wismutsulfat analoger Zusammensetzung bekannt ist: $Bi . OH . SO_4 . H_2O$ [2]), das man durch Eindampfen einer Lösung von Wismutoxyd in verdünnter Schwefelsäure erhält.

[1]) Die Reduktion wurde durch Schmelzen mit Nitrit durchgeführt. Der Titer der Silbernitratlösung betrug in gr. ClO_4 0,009755 gr./ccm

[2]) Heintz: Pogg. *63*, 77 (1844).
Ruge: J. pr. Ch. *96*, 138 (1865).
Lüddecke: Ann. *144*, 277 (1866).

3. Eigenschaften.

Die Kristalle sind ebenfalls sehr hygroskopisch und geben in wässeriger Lösung keine Fällung. An der Luft verwandeln sie sich beim Liegen in die stärker basische Verbindung.

c) Basisches Wismutperchlorat. $Bi : ClO_4 = 1 : 1$.

Es existieren zwei Verbindungen mit diesem Verhältnis von Wismut und Perchlorsäure, die sich durch Kristallform und Wassergehalt unterscheiden.

I. Darstellung des $BiO . ClO_4 . 3H_2O$.

Löst man Wismutoxyd in verdünnter Perchlorsäure, oder löst man die unter a) und b) beschriebenen Salze in Wasser auf und lässt die Lösung im Chlorcalciumexsikkator stehen, so beobachtet man nach einiger Zeit eine Kristallisation in Nädelchen.

Analyse.

No.	Einwage	erh. Bi_2O_3	% Bi	ccm $AgNO_3$ [1]	% ClO_4	Verhältnis
1	0,2622 0,2692	0,1590	54,37	7,15	25,91	1 : 1,00
2	0,2491 0,3995	0,1526	54,92	11,9	26,69	1 : 1,01
ber. f. $BiO . ClO_4 . 3H_2O$			55,1 %		26,33	14,3 % H_2O

Kristallographische Eigenschaften:

Die Kristalle bilden radialstrahlige Aggregate. Man beobachtet Prismen mit pyramidenförmiger Spitze. Der Pyramidenwinkel beträgt 102°.

Untersuchung im polarisierten Licht:

a) Linear polarisiert:

Die Substanz ist doppelbrechend. Gerade Auslöschung (somit nicht asymmetrisch). Der Charakter der Hauptzone ist positiv.

b) Konvergent polarisiert:

Zweiachsiges Achsenbild. (Somit ist die Substanz weder hexagonal noch tetragonal.) Ob es sich um das rhombische oder monokline System handelt, ist nicht zu entscheiden. Ist die Substanz monoklin, so stellt die Längsfläche das vordere Pinakoid (100) dar. Die beiden Längskanten würden dann geliefert durch die Flächen des seitlichen Pinakoids (010). Das Achsenbild zeigt, dass eine spitze negative Bisektrix austritt.

[1]) Reduktion durch Schmelzen mit Nitrit. Titer der Silbernitratlösung in gr. ClO_4 = 0,009755 gr./ccm.

Chemische Eigenschaften:

Lässt man Kristalle dieses basischen Salzes auf einem Tontellerstück über Chlorcalcium liegen, so verlieren die Kristalle leicht Wasser und gehen in eine wasserärmere Form über. Das gleiche geschieht, wenn man die Kristallisation in Nädelchenform mit der Mutterlauge weiter im Exsikkator stehen lässt. Das Salz mit 3 Mol Wasser ist also unbeständig. Der Dampfdruck des Kristallwassers ist beträchtlich, und wenn die Dampftension der Mutterlauge (verdünnte Perchlorsäure) unter diejenige des Kristallwassers sinkt, so befinden sich die nädelchenförmigen Kristalle im metastabilen Zustande. Beim weiteren Sinken des Dampfdrucks der Mutterlauge (durch weitere Konzentration der Säure) befinden sich die Kristalle schliesslich in labilem Gleichgewicht. Dann genügt eine leichte Erschütterung, um eine Umkristallisation der Kristallmasse einzuleiten. Was man erhält, ist ein Salz mit nur einem Mol Kristallwasser.

II. Darstellung des $BiO.ClO_4.H_2O$.

Die Darstellung dieser Verbindung als der beständigeren gelingt viel leichter als der unter I beschriebenen. Aus jeder nicht zu konzentrierten Perchlorsäure-Wismutoxyd-Lösung kristallisiert es schliesslich in schön ausgebildeten Rhomboederchen aus.

Analyse.

No.	Einwage	erh. Bi_2O_3	% Bi	gr. Nitr. Per.	% ClO_4	Verhältnis
	0,4482	0,3006	60,06	0,5287	28,72	1 : 1,00
1	0,3976	0,2647	59,82			1 : 1,05
	0,3771		ccm$AgNO_3$	11,65[1]	30,5	
2	0,2571	0,1728	60,26	0,3091	29,26	1 : 1,01
ber. f. $BiO.ClO_4.H_2O$			60,92		29,13	5,35% H_2O

Der Wassergehalt ergibt 1 Mol H_2O, wie aus dem berechneten Werte hervorgeht.

Eigenschaften:

Kristallographisch untersuchte ich nur die dünnen Tätelchen, die man aus dem normalen Wismutperchlorat durch Wasseraufnahme sich bilden sieht. Im linear polarisierten Licht erhält man symmetrische Auslöschung parallel der längeren und parallel der kürzeren Achse. Die Untersuchung im konvergent polarisierten Licht lieferte wegen zu schwacher Doppelbrechung kein charakteristisches Merkmal. Winkelmessungen an wohl-

[1]) Reduktion durch Schmelzen mit Nitrit. Titer der Silbernitratlösung in gr. ClO_4 = 0,009755 gr./ccm.

ausgebildeten Rhomboederchen konnten nicht vorgenommen werden, da die hygroskopischen Eigenschaften des Salzes ein Arbeiten in einer Schutzlösung erfordert hätte. Ein Apparat für solche Messungen ist aber im hiesigen Mineralog. Institut nicht vorhanden.

Dieses basische Perchlorat ist ebenfalls in jeder Menge Wasser klar löslich.

Erwärmt man die Kristalle bis auf 80 oder 100°, so konstatiert man ein Verwittern der Rhomboederchen. Sie zerfallen in ein weisses Pulver. Zugleich bemerkt man eine Gewichtsabnahme, die sich bald auf eine neue Konstanz einstellt. Der Gewichtsverlust beträgt 5,35 % der angewandten Substanz und ist gleich dem Prozentgehalt des Wassers für $BiO.ClO_4.H_2O$. (Theor. 5,27 %.)

Die Analyse des Pulvers ergab:

Bi = 64,0 %, ClO_4 = 30,63 %. Bi : ClO_4 = 1 : 1,00.
Berechnet für $BiO.ClO_4$ Bi = 64,3 %, ClO_4 = 30,7 %.

Man hat also ein drittes basisches Salz ohne Kristallwasser, wie es sich in der Beschreibung von Muir findet.

Eigenschaften des $BiO.ClO_4$.

Diese Verbindung ist ziemlich beständig, denn über 160° hinaus wurde noch kein Zerfall im Wismutoxyd und Perchlorsäure oder Bildung von basischem Chlorid beobachtet. $BiO.ClO_4$ löst sich restlos wieder in Wasser, wenn auch nicht so rasch, wie die wasserhaltigen Salze. Die Lösung zeigt die normalen Eigenschaften des Wismut-Ions. Mit verdünnter Schwefelsäure z. B. fällt sogleich basisches Sulfat aus.

4. Versuch einer Auflösung von Wismutmetall in verdünnter Perchlorsäure.

Nach den Angaben von Muir[1]) soll es möglich sein, Wismutpulver in einer wässrigen Lösung von Perchlorsäure aufzulösen in der Wärme, resp. umzuwandeln in ein weisses amorphes Pulver.

Erwärmt man nun Wismutpulver in einer wässerigen Lösung von Perchlorsäure (40 %), so beobachtet man keine Auflösung des Metalls. Die Perchlorsäure konzentriert sich hingegen mehr und mehr. Mit grosser Vorsicht und nur zeitweiligem Erwärmen unter fortwährendem Schütteln des Reagensglases ist es möglich, das Pulver (0,3 gr. in 4 gr. Perchlorsäure 40 %) zu einer klaren Lösung zu bringen. Die Lösung zeigt dieselben Eigenschaften, wie die aus Wismutoxyd und konzentrierter Perchlorsäure dargestellte.

Bei stärkerem Erhitzen beim Auflösen von metallischem Wismut in konzentrierter Perchlorsäure kann man bisweilen eine Braunfärbung des Pulvers beobachten unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Gleich darauf tritt jedoch eine heftige Explosion auf, die das Reagensglas zersplittert. (Infolge Bildung von Chlorsäure oder Chlordioxyd.)

[1]) Siehe S. 3.

5. Bemerkungen zu den Angaben von Muir.

Wie Muir aus wässriger Lösung von Perchlorsäure und Wismutpulver ein amorphes basisches Perchlorat von der Zusammensetzung $BiO.ClO_4$ erhalten haben will, ist nicht ganz erklärlich. Auch stimmen seine Angaben über die Löslichkeit der Verbindung nicht mit den erhaltenen Beobachtungen überein, denn auch wasserfreies $BiO.ClO_4$ ist in Wasser löslich.

□

B.

Ueber das Basische Antimon-Perchlorat.

I. Einleitung.

Nach seiner Stellung im periodischen System ist Antimon das nächst niedrigere Homologe des Wismuts. Seine basenbildenden Eigenschaften müssen daher geringer sein als beim Wismut, was sich aus der ausserordentlich leicht und schnell eintretenden Hydrolyse normaler Antimonsalze, z. B. des Chlorids, zeigt. Beständiger sind basische Salze, die man sich von $SbO—$ abgeleitet denken kann. Es war daher ziemlich wahrscheinlich, dass — wenn nicht das neutrale — so doch ein basisches Antimonperchlorat sich darstellen lasse. Die Vermutung wurde gestützt dadurch, dass von den beiden nächst höheren Gliedern der Periode, vom vierwertigen Tellur und vom dreiwertigen Jod, deren basische Eigenschaften nicht stärker entwickelt sind als beim Antimon, ebenfalls Perchlorate bekannt sind von der Zusammensetzung: $2TeO_2.HClO_4$ [1]) und $J.(ClO_4)_3.2\,H_2O$ [2]).

II. Darstellung des basischen Antimonperchlorates.

1. **Ausgangsmaterial.**

a) Perchlorsäure: Ich verwendete eine 70 %ige Säure, deren Darstellung Seite 3 beschrieben ist.

b) Antimon: Für die Auflösung von Antimon in Perchlorsäure gilt dasselbe wie für Wismut. An Stelle des Oxyds verwendet man hier mit Vorteil das Hydroxyd, da es leichter sich auflösen lässt. Ich stellte es dar durch Hydrolyse von Antimontrichlorid mit viel Wasser und Auskochen des Niederschlages mit verdünnter Ammoniaklösung, bis das Hydroxyd keine Chlorreaktion mehr zeigte. Das erhaltene Präparat wurde bei gewöhnlicher Temperatur auf Ton über Chlorcalcium getrocknet.

[1]) Fr. Fichter und Schmid: Ztschr. f. Anorg. Ch. *98*, 141 (1916).

[2]) Fr. Fichter und Kappeler: Ztschr. f. Anorg. Ch.

2. Analysenmethoden.

Die Perchlorsäure wurde durch Schmelzen mit Nitrit nach Dittrich und Bollenbach[1]) und mit der Nitronmethode[2]) bestimmt. Aus später darzulegenden Gründen ist beim basischen Antimonperchlorat die Nitritmethode weniger am Platze.

Antimon nach Vortmann und Metzel[3]) als Sulfid zu bestimmen, erwies sich bei dieser Arbeit, wo viele Bestimmungen nacheinander möglichst rasch ausgeführt werden sollten, als zu langwierig und zu umständlich. In diesen Fällen liess sich die von Györy[4]) angegebene titrimetrische Methode mit Erfog anwenden. Sie beruht auf der Oxydation des dreiwertigen Antimons zum fünfwertigen mittelst Kaliumbromatlösung von bekanntem Titer in saurer Lösung. Man verwendet am besten eine n/10 Kaliumbromatlösung. Zur Einstellung der Lösung auf Antimon benützte ich Antimonmetall in Schwefelsäure gelöst und Brechweinstein in schwefelsaurer Lösung.

Die Antimonperchlorate titrierte ich ebenfalls in schwefelsaurer Lösung. Als Indikator benützt man Methylorange, wobei die Farbe scharf von rot nach farblos umschlägt, sobald die ersten Spuren von Brom sich bilden durch Einwirkung von überschüssiger Bromsäure auf Bromwasserstoff. Der Indikator wird zerstört.

3. Darstellung von basischem Antimonperchlorat.

Beim Auflösen des Antimonhydroxyds in Perchlorsäure ist zu beachten, dass die Mengen beider Stoffe ein gewisses Verhältnis von Antimon zu Perchlorsäure nicht überschreiten dürfen, damit man eine brauchbare Kristallisation erhält. Als maximales Verhältnis fand ich: 1 gr. Antimonhydroxyd auf 10 gr. Perchlorsäure (70 %). Nimmt man mehr von Hydroxyd, so trübt sich die Lösung beim Auskristallisieren leicht, und die Trübung verschwindet selbst beim Erwärmen erst beim Zusatz neuer Mengen Perchlorsäure. Beim oben angegebenen Verhältnis beginnt die Kristallisation schon beim Abkühlen. Was man erhält, sind kleine, nadelförmige Kriställchen, die zwar nicht so hygroskopisch sind wie die Wismutperchlorate, die aber bei Anwesenheit geringster Feuchtigkeitsmengen in Antimonhydroxyd und Perchlorsäure zerfallen. Ich führte die Analysen meist unmittelbar nach dem Absaugen — (also Perchlorsäure — feucht) — durch, da ich beim Liegenlassen der Kristalle im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure teilweise Hydrolyse beobachten konnte. Selbst wenn man die Kristalle mehrere Tage in der Mutterlauge liegen liess, zeigte sich bei der Analyse ein geringerer Perchlorsäuregehalt.

[1]) Siehe Seite 6
[2]) Siehe Seite 7
[3]) Z. f. anal. Ch. *44*, 526 (1905).
[4]) Z. f. anal. Ch. *32*, 415 (1893).

Analysenresultate:

No.	Einwage	ccm. $KBrO_3$	% Sb	ccm $AgNO_3$	% ClO_4	Verhältnis
	0,2376	19,55	49,17			
1	0,3163			16,4	50,58	1 : 1,23
	0,3423	27,9	48,71			
	0,2052	16,19	49,22			
2	0,1904			9,5	48,67	1 : 1,18
	0,1904	15,65	49,12			
	0,1262	10,45	49,48			
3	0,2519			12,8	49,57	1 : 1,19
	0,1834	15,40	49,04			
4	0,1818	14,1	49,24			1 : 1,11
	0,2861			13,75	46,8	
5	0,1420	11,25	49,96			
5	0,2454			8,3	32,99	1 : 0,789

				gr. Nitronperchl.		
6	0,2712	20,1	46,75	0,3630	32,58	1 : 0,833
	0,4127	30,7	49,91	0,5595	33,0	1 : 0,809
	0,3175	22,8	45,32	0,5291	40,6	1 : 1,06
7	0,4103			0,6320	37,48	1 : 1,00
	0,6206	44,8	45,53	0,9567	37,52	1 : 0,985
ber. f. $SbO . ClO_4$			50,01 %		42,2 %	
„ „ $SbO . ClO_4 . 2H_2O$			44,25 %		36,6 „ %	13,25 % H_2O

Für Analyse 1—3 beträgt der Titer der Kaliumbromatlösung als Mittel von vier Bestimmungen 0,005976 gr. Sb/ccm. Für Analyse 4—7 als Mittel von sieben Bestimmungen 0,006307 gr. Sb/ccm.

Die Reduktion des Perchlorates wurde durch Nitritschmelze ausgeführt. Der Titer der Silbernitratlösung beträgt 0,009755 gr. ClO_4/ccm.

Bemerkungen zu den Analysenresultaten:

Für die Analysen 1—3 ist der Perchloratgehalt wahrscheinlich zu hoch gefunden, weil durch Zersetzung der Perchlorsäure infolge zu starken Erhitzens beim Auflösen des Antimonhydroxyds sich neben basischem Perchlorat auch basisches Chlorid gebildet haben muss.

Präparat 5 und 6 sind nicht unmittelbar nach der Darstellung analysiert worden. No. 5 wurde nach dem Absaugen 48 Stunden im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt. No. 6 liess ich während drei Wochen in der Mutterlauge und analysierte das Salz unmittelbar nach dem Absaugen. Es ist also in beiden Fällen die beginnende Hydrolyse zu beobachten, die sich durch den geringeren Perchlorsäuregehalt anzeigt. Auch äusserlich erkennt man die Umwandlung daran, dass die ursprünglich durchsichtigen Kristalle besonders leicht an den Enden getrübt erscheinen.

Eine Bestimmung des Wassergehaltes durch Austreiben des Wassers in der Wärme war bei dieser Verbindung wegen ihrer Unbeständigkeit höheren Temperaturen gegenüber nicht auszuführen. Aus den erhaltenen Analysenresultaten ergibt sich jedoch die Existenz zweier Verbindungen: nämlich ein Salz ohne Kristallwasser und ein solches mit zwei Molekülen Wasser. Zum Teil handelt es sich bei den oben analysierten Verbindungen wohl um Gemische beider Salze. Auf die Verbindung $SbO.ClO_4.2H_2O$ stimmen annähernd, wie ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Prozentzahlen zeigt, No. 6 und 7 überein. Da es sich um Perchlorsäurefeuchte Verbindungen handelt, ist der Perchlorsäuregehalt etwas höher als der theoretische Wert.

4. **Eigenschaften des basischen Antimonperchlorates.**

a) Kristallographisch wurde nur das gut kristallisierte Salz No. 7 untersucht. Als Schutzsubstanz erwies sich auch hier Benzol als günstig.

Morphologisch sind die Kristalle denjenigen des basischen Wismutperchlorates $BiO.ClO_4.3\,aq.$ recht ähnlich. Man beobachtet ebenfalls radialstrahlige Aggregate. Die einzelnen Kristalle bilden Prismen mit pyramidenförmiger Spitze.

Untersuchungen im polarisierten Licht:

a) linear polarisiert: Die Kristalle sind doppelbrechend, (also nicht regulär) und zeigen gerade Auslöschung (also nicht asymmetrisch). Der Charakter der Hauptzone ist positiv.

b) konvergent polarisiert: Es zeigt sich ein zweiachsiges Achsenbild, (also sind die Kristalle nicht hexagonal noch tetragonal). Es handelt sich auch hier um das rhombische oder monokline System.

b) Chemisches Verhalten.

Versucht man das Salz in Wasser zu lösen, so tritt sofort vollständige Hydrolyse in Antimonhydroxyd und Perchlorsäure ein. Erwärmt man das Salz über 60°, so dekrepitiert die Verbindung heftig unter Bildung von höheren Antimonoxyden. Dieses Verhalten gibt bei der Perchlorsäurebestimmung mittelst der Nitritschmelze gerne zu Misserfolgen Anlass. Ist die Substanz nicht sorgfältig mit Soda und Nitrit bedeckt, so können die Zersetzungsprodukte zum Teil entweichen und man findet zu wenig Perchlorat.

5. **Versuch zur Darstellung eines weniger basischen oder des normalen Antimonperchlorates aus Antimonhydroxyd und Perchlorsäure.**

Erhitzt man eine Lösung von 70 %iger Perchlorsäure und Antimonhydroxyd gegen 200°, um das durch die Salzbildung entstandene Wasser zu entfernen, so beobachtet man eine starke Grünfärbung der Lösung. Auch bemerkt man das Auftreten von Chlorgas oder Chloroxyden am Geruch der Dämpfe und an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier. Beim Abkühlen verschwindet die Färbung fast vollständig. Ist die Lösung in Bezug auf Antimonhydroxyd stark gesättigt, so beobachtet man in der Hitze eine Trübung und die Bildung eines Niederschlages, der sich auch auf Zusatz neuer Perchlorsäuremengen nicht wieder auflöst. Es haben sich offenbar Verbindungen des fünfwertigen Antimons gebildet, denn filtriert man den Niederschlag ab und sucht ihn in Salzsäure aufzulösen, so konstatiert man eine Chlorentwicklung.

Es kann also gesagt werden, dass, wenn die Existenz eines normalen Antimonperchlorates überhaupt möglich ist, seine Darstellung nur bei niedrigen Temperaturen vielleicht mit wasserfreier Perchlorsäure gelingen würde. Jedenfalls kann es sich nur um eine sehr zersetzliche Verbindung handeln.

□

C.

Ueber das Basische Ceriperchlorat.

I. Einleitung.

Im Gegensatz zu den Salzen des dreiwertigen Cers sind die des vierwertigen wenig beständig. Als einfache Verbindung ist bisher nur das Cerisulfat bekannt, das sich wasserfrei beim Auflösen von Cerdioxyd in konzentrierter Schwefelsäure bildet. Durch vorsichtiges Auflösen von Cerihydroxyd oder wasserfreiem Cerisulfat in Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung erhält man ein Cerisulfat mit vier Kristallwassern.

Das einfache Nitrat und das Cerichlorid kennt man nicht, doch lassen sich leicht Doppel- oder Komplexsalze derselben darstellen, wie auch basische Verbindungen. Die bekannteste Verbindung ist das Ceriammonnitrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 . H_2O$, da sie für die Abscheidung des Cers nach dem Verfahren von Auer[1]) von Bedeutung ist. Dass es nicht möglich ist, ein einfaches Nitrat oder Chlorid darzustellen, hat seinen Grund darin, dass das Oxydationspotential des Ceri-ions höher liegt, als das des Sauerstoffs. Eine Ceri-ionlösung verhält sich also, wie wenn sie mit Sauerstoff übersättigt wäre. Es wird unter Reduktion des Ceri-ions zur Ceroreihe Sauerstoff frei. Diese Tatsachen hat man bei der Darstellung eines Ceriperchlorates im Auge zu behalten, denn diese Verbindung wird infolge ihrer Dissoziation in Ceri-ion und Perchlorat-ion leicht in die Ceroreihe übergehen. Es war daher von vorneherein fraglich, ob sich aus Ceriperchloratlösungen, — vorausgesetzt dass diese in hoher Konzentration darstellbar sind —, durch Verdunsten ein normales Perchlorat abscheiden lasse. Versuche in dieser Richtung sind denn auch resultatlos verlaufen. Ebenso wenig ergaben Versuche zur Darstellung eines Doppel- oder Komplexsalzes ein Ergebnis, was leicht erklärlich ist aus dem Verhalten des Perchloratrestes, der nämlich erfahrungsgemäss äusserst geringe Neigung zur Bildung solcher Verbindungen höherer Ordnung zeigt. In der chem. Literatur ist kein echtes Doppelsalz oder komplexes Perchlorat beschrieben. (Beim Kaliumthalloperchlorat $KTl(ClO_4)_2$ handelt es sich eher um eine Mischkristallisation.) Die einzige Möglichkeit zur Isolierung eines Ceriperchlorates, die einigen Erfolg versprach, lag daher in der Darstellung eines basischen Salzes, dessen Bildung leicht erfolgen muss, da die Ceriverbindungen infolge der nur schwach basischen Eigenschaften des Cerihydroxydes starke Neigung zum Uebergang in schwerer lösliche basische Salze zeigen.

II. Darstellung von Ceriperchloraten.

1. Ausgangsmaterial:

Als Cerpräparate standen mir Cerdioxyd (99 %) und Ceriammonnitrat zur Verfügung.

Perchlorsäure verwendete ich in verschiedenen Konzentrationen.

2. Versuche zur direkten Darstellung eines Ceriperchlorates aus Ceriverbindungen:

Direktes Auflösen von Cerdioxyd in konzentrierter Perchlorsäure, analog der Darstellung der Sulfate, ist nicht möglich, denn auch in der Wärme werden nur Spuren von Dioxyd gelöst und zwar unter Reduktion zu Ceroverbindungen.

Ein normales Ceroperchlorat ist bekannt. Es wurde dargestellt von Jolin[2]) durch doppelten Umsatz von Cerosulfat mit Bariumperchlorat und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Das Salz bildet farblose

[1]) Monatsh. f. Ch. *5*, 508 (1884).

[2]) Bullt. soc. chim. *21* (2), 533 (1874).

zerfliessliche Täfelchen, denen Jolin die Formel $Ce(ClO_4)_3 . H_2O$ gibt. Leichter erhält man die Verbindung durch Auflösen von Cerohydroxyd oder Cerocarbonat in Perchlorsäure. Beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbad erhält man eine reichliche Kristallisation des Cerosalzes.

Der doppelte Umsatz von Cerisulfat mit Bariumperchlorat führte wohl zu stark verdünnten Lösungen von Ceriperchlorat. Ein Teil des Cers wurde jedoch bei der Fällung von Bariumsulfat mitgerissen und fand sich im Niederschlag. Durch Ueberführen des Cerdioxyds in Hydroxyd und Auflösen des letzteren in Perchlorsäure liessen sich ebenfalls verdünnte Lösungen von Ceriperchlorat darstellen. Das Dioxyd wurde zu diesem Zwecke mit Kaliumjodid und Salzsäure zu Cerochlorid gelöst, dieses mit Ammoniak in Cerohydroxyd umgesetzt, gut ausgewaschen und mit Wasserstoffperoxyd oder Bromwasser zu Cerihydroxyd oxydiert. Das so erhaltene wasserhaltige Hydroxyd darf nicht stark getrocknet werden, da es sonst in wasserärmere schwer lösliche Verbindungen übergeht. Die wasserhaltige Verbindung löste ich in einem Ueberschuss von 50 %iger Perchlorsäure durch mässiges Erwärmen. Beim Konzentrieren der verdünnten, gelbgefärbten Lösungen erhielt ich jedoch nur Kristallisationen von Ceroperchlorat. Durch längere Behandlung auf dem Wasserbad verschwand schliesslich die gelbe Färbung vollständig, es war also alles Cerisalz in Ceroverbindungen übergegangen.

3. Darstellung von Ceriperchlorat durch Oxydation von Ceroperchlorat.

Durch Oxydation von Ceroperchloratlösungen erhält man gelbe Lösungen des Perchlorates des vierwertigen Cers. Rein chemische Oxydationsmethoden sind angegeben von Gibbs[1]) mittelst Bleisuperoxyd und von Knorre[2]) mittelst Ammoniumpersulfat. Die Gibbs'sche Methode hat jedoch den Nachteil, nicht quantitativ zu verlaufen und diejenige von Knorre ist nur für analytische Zwecke anwendbar. Auch haftet den beiden Verfahren der Nachteil an, dass sie Fremdstoffe in die Cer-Perchlorsäurelösung bringen, die nur recht umständlich wieder zu entfernen wären.

Bei Anwendungen einer rein elektrochemischen Oxydation kann man jedoch diese Uebelstände umgehen. Ueber elektrochemische Oxydation von Cerosalzen haben G. Kölle[3]) und E. Mühlbach[4]) gearbeitet.

Auf Grund der Erfahrung jener Autoren ist es möglich, mit Hilfe eines Diaphragmas Cerosalz quantitativ in Cerisalz überzuführen. Cerosulfat erwies sich dabei als leichter oxydierbar als das Nitrat und Chlorid, weil jene Anionen nur unbeständige Verbindungen der vierwertigen Reihe geben. Nach den Angaben beider Autoren ist Platin das geeignetste Anodenmaterial. Bleidioxyd liefert schon in schwefelsauren Lösungen geringere Ausbeuten an Cerisulfat; in Perchlorsäurelösungen kam es nicht in Frage. Die Stromdichte an der Anode soll 0,01 Amp./cm² nicht über-

[1]) Sill. Amer. J. *237, 262.*
[2]) Z. f. anorg. Chemie (1897) 719.
[3]) Inaug. Diss. Zürich (1898).
[4]) Inaug. Diss. München (1903).

steigen, darum ist eine möglich grosse Anode zu wählen neben möglich kleiner Kathode. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt die Oxydation, ist aber nur da angebracht, wo das Cerisalz beständig ist. Bei der Chlorid-Elektrolyse z. B. tritt schon bei 60—70° völlige Entfärbung der Lösung ein, was die gänzliche Reduktion zu Cerosalz anzeigt.

Es kam daher ganz darauf an, zu probieren, ob eine Lösung von Ceriperchlorat in Perchlorsäure beständig genug ist, um günstige Elektrolysenausbeuten zu liefern.

Ausführung der Elektrolysen:

Als Anode verwendete ich bei meinen Versuchen ein Platindrahtnetz von 50 cm^2 Oberfläche und als Kathode einen Bleidraht von 1—2 cm^2 benetzter Oberfläche. Der Bleidraht befand sich in einem Tonzylinder von 1,5 cm Durchmesser, der als Kathodenraum diente. Das Diaphragma enthielt je nach den Versuchen freie Perchlorsäure verschiedener Konzentration. Der Anodenraum enthielt Ceroperchlorat in überschüssiger Perchlorsäure. Es bedarf nämlich eines beträchtlichen Säureüberschusses, um eine Abscheidung von Cerihydroxyd an der Anode zu verhindern.

Die Stromstärke betrug 0,2—0,5 Amp. Die Stromdichte also 0,004 bis 0,01 Amp./cm^2. Die Temperatur variierte zwischen 30—60° C.

Sogleich nach dem Einschalten des Stromes beginnt die Ceroperchloratlösung sich gelb zu färben. Bei längerem Elektrolysieren vertieft sich die Farbe nach orangerot.

Da die Oxydation qualitativ gut zu verlaufen schien, suchte ich durch Bestimmung des Cerigehaltes der Lösung in verschiedenen Zeiten den Verlauf der Oxydation zu verfolgen.

Bestimmung des Cerigehaltes einer Cerosalzlösung:

Die Bestimmungen wurden nach den Angaben von Knorre[1]) ausgeführt.

Cerisalz wird in saurer Lösung durch Wasserstoffperoxyd unter Sauerstoffentwicklung reduziert:

$$2\ CeO_2 + H_2O_2 = Ce_2O_3 + H_2O + O_2$$

Die anfänglich stark gelb gefärbte Lösung wird durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd immer heller, bis schliesslich Entfärbung eintritt. Der Endpunkt ist ziemlich genau festzustellen. Noch sicherer fährt man nach den Angaben von Knorre, wenn man einen kleinen Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd anwendet, den man mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Ich arbeitete jedoch nicht mit einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd, da ich feststellte, dass nach beendeter Reduktion des Superoxydüberschusses durch weiteren Zusatz von Kaliumpermanganat die Lösung sich wieder schwach gelb färbte durch Oxydation des Cerosalzes.

Da der Titer einer Wasserstoffsuperoxydlösung nicht konstant bleibt, muss er vor jeder Bestimmung mit Kaliumpermanganat kontrolliert werden. Ich fand es praktisch, den Permanganattiter in gr Ceri-ion und die zur Titration des Cersalzes verwendete Menge Wasserstoffperoxyd in ccm. Permanganat umzurechnen.

[1]) Quant. Best. des Ce, Ber. *33* (1900) 1926; Z. f. angew. Ch. 1897 685/88; 717—25.

Der Gesamtcergehalt der Lösung wurde jeweils durch Fällen mit Ammoniumcarbonat und Glühen des Niederschlages zu Cerdioxyd ermittelt.

Versuch.

Anodenflüssigkeit: 27 % Ceroperchlorat[1])
22,6 % freie Perchlorsäure
zusammen 70 ccm Lösung. (Die Zahlen wurden durch Analyse gefunden.)

Kathodenflüsigkeit: 10 ccm 10 %ige Perchlorsäure (musste von Zeit zu Zeit erneuert werden).

Stromstärke 0,5 Amp. = Stromdichte 0,01 Amp./cm^2.

Temperatur 30°.

Nach dreistündiger Elektrolyse fand sich ein Gehalt an Ceriverbindungen von 47,5 % (auf Gesamt-Cer berechnet).

Nach sieben Stunden entwickelte sich an der Anode reichlich Ozon. Es wurde ein Gehalt an vierwertigem Cer von 95,85 % gefunden.

Nach 9 Stunden wurde nur noch eine geringe Erhöhung des Cerigehaltes festgestellt, nämlich bis auf 96,73 %.

Weitere Versuche mit grösserer und geringerer Konzentration der Lösung ergaben ähnliche Resultate. Ist der Perchlorsäureüberschuss bei Beginn der Elektrolyse nicht gross, so scheidet sich anfangs Cerihydroxyd ab, das sich jedoch, besonders beim Erwärmen, in der überschüssigen Säure wieder löst.

Eine Lösung, die auf ein Ce^{III} genau vier Mol Perchlorsäure enthielt, schied bei der Elektrolyse anfangs bedeutende Mengen eines hellgelben Niederschlages aus, der sich bei der Analyse als perchlorsäurefrei erwies, also aus reinem Cerihydroxyd bestand. Filtrierte man den gebildeten Niederschlag ab, so ergab sich während der weiteren Elektrolyse keine Trübung der Lösung mehr. Der Säureüberschuss betrug dann, — alles Cer als Ceriperchlorat angenommen — 1,3 mal die für $Ce(ClO_4)_4$ berechnete Menge.

Elektrolysiert man eine Lösung, die 8 Mol Perchlorsäure auf 1 Mol Cer enthält, so tritt am Anfang der Elektrolyse Cerihydroxydbildung auf. Im weiteren Verlauf der Oxydation, besonders bei leichtem Erwärmen, geht das Hydroxyd wieder vollständig in Lösung.

4. Versuche der Abscheidung eines normalen oder komplexen Ceriperchlorates aus oxydierten Lösungen.

Sucht man eine durch Elektrolyse möglichst vollständig oxydierte, konzentrierte Lösung auf dem Wasserbad einzudampfen, um eine Kristallisation zu erhalten, so beobachtet man fortwährend eine geringe Sauerstoffentwicklung. Eine Lösung, bei der $^3/_4$ des Cergehaltes in vierwertiger Form vorlag, wurde einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, und dann in einen Vakuumexsikkator gestellt, welcher evakuiert wurde. Es trat

[1]) Dargestellt durch Auflösung von Cerocarbonat in Perchlorsäure. Cerocarbonat wurde erhalten durch Fällen von Cerochlorid mit Ammoncarbonat. Das Cerochlorid erhält man, wie Seite 20 angegeben ist, aus Cerdioxyd.

sehr lebhafte Gasentwicklung auf. Nach einer Wiederholung der Operation wurde der Gehalt der Lösung an Ceriverbindungen wieder bestimmt und nur noch zu 66 % der Gesamt-Cermenge gefunden.

Zur Abscheidung von Ceriperchlorat sollte darum bei möglichst niedrigen Temperaturen die Lösung konzentriert werden; des hohen Siedepunktes der Perchlorsäure wegen ist jedoch ein Verdunsten der Säure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschlossen. Resultatlos verliefen die Versuche, Doppelsalze durch Verdunsten der Lösung von Ceriperchlorat mit Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Barium-Perchlorat zu erhalten. Immer kristallisierte das betreffende Salz wieder aus und bei völligem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad erhielt man schliesslich durch gänzliche Reduktion der Ceriverbindung Kristalle von Ceroperchlorat. Versuche in Analogie zu den von Koppel[1]) erhaltenen organischen komplexen Cerichloriden (Peripyridiniumchlorid $(C_5H_5NH)_2CeCl_6$; Cerichinolinumchlorid $(C_9H_7NH)_2CeCl_6$; Ceritriaethylammoniumchlorid $[(C_2H_5)_3NH]_2CeCl_6$) durch Verwendung von Pyridinium- oder Chinoliniumsalzen analoge Perchlorate zu erhalten, zeitigten ebenfalls keinen Erfolg. Die organischen Basen wurden oxydiert unter Reduktion des vierwertigen Cers zum dreiwertigen.[2]) Ausfällen des Perchlorates mittelst Alkohol war nicht ausführbar, da der Alkohol sogleich zu Aldehyd oxydiert wurde und die Lösung sich entfärbte.

Zweifellos enthalten die oxydierten Lösungen reichliche Mengen an Ceriperchlorat, aber die Löslichkeit des Salzes ist zu gross, so dass es nicht in kristallisiertem Zustand zu fassen ist.

5. Darstellung eines basischen Perchlorates.

Für die Abscheidung eines Cersalzes kam daher nur noch die Darstellung eines basischen Salzes in Frage, das entweder durch partielle Neutralisation der Lösung mit Natriumacetat oder Calciumcarbonat[3]), oder durch geeignete Verdünnung konzentrierter Ceriperchloratlösungen mit Wasser erhalten werden konnte.

Die Methode des Abstumpfens der Säure führte nur zu Hydroxydbildungen. Behandelt man aber eine frisch oxydierte ziemlich konzentrierte Lösung in flacher Schale auf dem Wasserbad mit wenig Wasser, so erhält man einen stark gelbgefärbten, anscheinend amorphen Niederschlag, der sich als basisches Salz von der Formel $Ce(OH)_3 . ClO_4 . aq.$ erwies.

Beim Verdünnen konzentrierter Lösungen mit Wasser darf man nicht zu viel Wasser zugeben, da sonst durch zu weit gehende Hydrolyse Cerihydroxyd entsteht.

[1]) Z. f. anorg. Ch. *18*, 305 (1899).

[2]) Ob Ceriperchlorate infolge Anwesenheit des Perchloratrestes eine grössere Oxydationswirkung besitzen, als z. B. das Cerisulfat, könnte in Anlehnung an die Arbeit von *A. Benrath und K. Ruland:* Z. f. anorg. Ch. *114*, 267/277 (1920) experimentell bestimmt werden.

[3]) Angewendet zur Darstellung des basischen Cerinitrates: *Meyer und Jakobi* B. *33*, 2135 (1900). Z. f. anorg. Ch. *27*, 359 (1900).

1. Analyse des basischen Salzes:

Einwage: 0,2838 gr; verbraucht 4,6 ccm H_2O_2 Lösung.[1])

Das Cer gefällt und als CeO_2 bestimmt: 0,0919 gr CeO_2 = 0,0748 gr Ce = 26,36 % Gesamtcergehalt.

4,6 ccm H_2O_2 entsprechen 4,41 ccm $KMnO_4$.

$$\% \text{ Cerigehalt} = \frac{\text{ccm } KMnO_4 \cdot \text{tit. } KMnO_4 \cdot 100}{\text{gesamt Cergehalt}} = 80{,}88\ \%$$

An Nitronperchlorat erhalten 0,3051 gr = 0,07427 gr ClO_4 = 26,17 % ClO_4.

Rechnet man das als CerIII vorhandene Cersalz auf $Ce(ClO_4)_3$ um, so erhält man 0,0143 gr CerIII und 0,03048 gr ClO_4 und nach Abzug dieser Mengen von gesamtem Cer und dem gesamten ClO_4 verbleiben noch 0,06051 gr CerIV und 0,04379 gr ClO_4, was einem Verhältnis CeIV : ClO_4 von 1 : 1,01 entspricht.

2. Ein basisches Salz, das unmittelbar nach der Elektrolyse einer sehr konzentrierten Lösung von Ceroperchlorat durch Verdünnen mit Wasser erhalten wurde, ergab:

Einwage: 0,2740 gr. Erhalten als CeO_2 0,1306 gr = 0,1063 gr Ce = 38,8 % Ce.

Der Prozentgehalt an vierwertigem Cer betrug 90,3 %.
Von dem erhaltenen Cer sind also 0,0960 gr als CeIV und 0,0103 gr als CeIII vorhanden.

Nitronperchlorat = 0,3623 gr = 0,0882 gr ClO_4 = 32,19 % ClO_4.

Rechnet man wieder das vorhandene Cerosalz als $Ce(ClO_4)_3$, so beansprucht dies 0,0103 gr Cer und 0,0219 gr ClO_4 und für CerIV und die übrige Perchlorsäure bekommt man das Verhältnis Ce : ClO_4 = 1 : 0,9685.

Bei stärkerem Verdünnen von konzentrierten Lösungen mit Wasser wurden basische Salze erhalten, die ohne Berücksichtigung des Oxydationswertes ein Verhältnis von Cer zu Perchlorat von 1 zu ungefähr 0,5 zeigten. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Gemische des basischen Salzes mit Cerihydroxyd. Die Einheitlichkeit der unter 1 und 2 analysierten basischen Salze wird dadurch gestützt, dass es mir nach langen, vergeblichen Bemühungen schliesslich auch gelang, aus sehr konzentrierten Lösungen von geringem Perchlorsäureüberschuss ein kristallisiertes Salz analoger Zusammensetzung durch langes Erwärmen der Lösungen auf dem Wasserbad zu erhalten. Die Kriställchen waren äusserst klein und meist zu kugelförmigen Aggregaten zusammengeschlossen und erwiesen sich unter dem Mikroskop als kleine, hellgelbe Nädelchen. Da die Lösung, aus der sich die kristallisierte Verbindung abschied, in der Wärme sehr viskös und in der Kälte beinahe fest war infolge gleichzeitiger Ausscheidung von Ceroperchlorat, liess sich die Kristallmasse nicht abfiltrieren. Sie wurde mit dem Spatel aus der noch warmen Lösung herausgefischt und durch Trocknen auf Tontellerstücken im Exsikkator von überschüssiger Perchlorsäure möglichst befreit. Die Anwesenheit von Ceroperchlorat konnte nicht umgangen werden, da dieses Salz sich beim Erwärmen der oxydierten Lösungen auf dem Wasserbad immer wieder

[1]) Titer der $KMnO_4$-Lösung in Cer = 0,013702 gr/ccm.
10 ccm H_2O_2 = 9,6 ccm $KMnO_4$.

bildet. Nach der auf Seite 24 beschriebenen Umrechnung des Cers III in Ceroperchlorat wurde auch hier das Verhältnis Ce IV : ClO_4 im Rest bestimmt.

Zusammenstellung der Analysenresultate:

No.	1	2	3	4	5	6
Einwage . . .	0,4189	0,3450	0,2018	0,2079	0,4754	0,2588
erhalt. CeO_2 . .	0,1618	0,1355	0,0842	0,0876	0,1923	0,1065
% oxydiert . .	79,6	75,44	84,46	60,2	78,83	87,1
gr Ce^{IV} . . .	0,1089	0,0897	0,0578	0,0429	0,1234	0,0755
gr Ce^{III} . . .	0,0279	0,0292	0,01069	0,0284	0,0331	0,0122
gr. Nitronperchlorat	0,5709	0,4998	0,2860	0,3738	0,6692	0,3320
ClO_4 für Ce^{IV} .	0,0794	0,0593	0,04687	0,0306	0,0925	0,05705
ClO_4 für Ce^{III} .	0,0594	0,0621	0,02275	0,0604	0,0704	0,0238
Verhältnis Ce : ClO_4	1 : 1,02	1 : 0,932	1 : 1,13	1 : 1,00	1 : 1,05	1 : 1,06

Eine Angabe des Gesamteer- und Perchlorsäuregehaltes in Prozenten würde, da es sich um eine Mischung zweier Salze handelt, keinen grossen Wert besitzen. Um Prozentzahlen zu erhalten, war es daher nötig, die aus dem Prozentgehalt an Ceroverbindung zu berechnende Menge an $Ce(ClO_4)_3 . H_2O$ von der Einwage abzuziehen und für den Rest aus der erhaltenen Menge an Cer IV die Prozentzahlen zu berechnen. Auf diese Weise konnte auch der Wassergehalt der Verbindung rechnerisch bestimmt werden. Für die Salze 1, 5 und 6 sind die Berechnungen durchgeführt:

	Einwage	gr $Ce(ClO_4)_3 . H_2O$	Rest d. E. w.	% Cer	% ClO_4
1	0,4189	0,0928	0,3261	33,3	22,36
5	0,4754	0,1101	0,3653	33,78	25,32
6	0,2588	0,0371	0,2217	34,06	25,73

	% Ce	% ClO_4	% H_2O
Berechnet für $Ce(ClO_4)(OH)_3 . 7\,H_2O$	34,4	24,45	31,72

Die erhaltenen Analysenzahlen stimmen also annähernd auf die Verbindung $Ce(ClO_4)(OH)_3 . 7\,H_2O$.

Eigenschaften des basischen Salzes:

Das Salz bildet hellgelbe, kleine Kristalle, die schwach hygroskopisch sind. Bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator reduziert sich die Verbindung langsam. In wenig Wasser erhält man eine klare, hellgelbe Lösung, die sich nach einigem Stehen unter Abscheidung von Cerihydroxyd trübt. In viel Wasser erhält man sogleich hydrolytische Abscheidung von Cerihydroxyd. Gibt man etwas Säure ($HClO_4$ oder H_2SO_4) zu der wenig Wasser enthaltenden Lösung, so erhält man eine stark gelbe, klare Lösung. Mit Schwefelsäure fällt allerdings zuerst ein Niederschlag von basischem Sulfat aus, der sich in einem Ueberschuss der Säure wieder löst.

In der Wärme verliert das feste Salz leicht Perchlorsäure und geht in Cerdioxd über.

Zusammenfassung der Resultate.

A. Wismutperchlorate.

Es wurde gezeigt, dass durch Auflösen von Wismutoxyd in Perchlorsäure je nach den Versuchsbedingungen die folgenden Wismutperchlorate erhalten werden können:

I. Aus sehr konzentrierten, wenig Wasser enthaltenden Lösungen von Perchlorsäure kristallisiert das normale Perchlorat aus in kleinen hexagonalen Täfelchen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung: $Bi(ClO_4)_3 . 5\,aq.$

II. Aus 69—70 %igen Lösungen kann ein teilweise basisches Salz in tetragonalen Prismen erhalten werden. Die Analyse ergab: $Bi(OH)(ClO_4)_2 . H_2O$.

III. Aus stärker verdünnten Lösungen kristallisiert zuerst ein unbeständiges Salz aus, dessen Analyse folgende Zusammensetzung ergab: $BiO . ClO_4 . 3\,aq.$ Die Kristalle bilden kleine Prismen mit pyramidenförmiger Spitze, die dem rhombischen oder monoklinen System angehören.

IV. Aus verdünnten Lösungen wird als beständiges Salz die Verbindung $BiO . ClO_4 . H_2O$ erhalten, die in schön ausgebildeten Rhomboederchen kristallisiert.

V. Durch Erwärmen der unter 3 und 4 beschriebenen Salze auf 100° erhält man die wasserfreie Verbindung $BiOClO_4$ als weisses Pulver.

Die basischen Wismutperchlorate zeigen gegenüber den bisher bekannten basischen Wismutsalzen ein abnormes Verhalten: Sie sind nämlich in beliebigen Mengen Wasser klar löslich.

B. **Basisches Antimonperchlorat.**

Durch Auflösen von Antimonhydroxyd in 70 %iger Perchlorsäure kristallisiert ein basisches Salz aus, dessen Analyse die Zusammensetzung $SbO.ClO_4.2\,aq$ ergibt. Die Kristalle bilden prismatische Nädelchen mit pyramidenförmiger Spitze und gehören dem rhombischen oder monoklinen System an. Aus den erhaltenen Analysen muss auch die Existenz der wasserfreien Verbindung angenommen werden.

C. **Basisches Ceriperchlorat.**

Ein neutrales oder komplexes Ceriperchlorat konnte nicht erhalten werden. Es konnte nur ein basisches Salz von der Zusammensetzung $Ce(ClO_4)(OH)_3.7\,aq$ in kleinen hellgelben Nädelchen erhalten werden. Das Salz ist in wenig Wasser klar löslich. Bei weiterem Wasserzusatz fällt Cerihydroxyd aus.

VITA.

Ich, Ernst, Hermann, Arnold Jenny wurde geboren am 31. Juli 1898 in Wintersingen (Basell.) als zweiter Sohn des Otto Jenny, Pfarrer, von Wenslingen und seiner Gattin Frida, geb. Hofmann. Nach der Uebersiedelung meines Vaters nach Stäfa besuchte ich dort die Primarschule und ein Jahr die Sekundarschule. Im Frühjahr 1912 trat ich in die zweite Klasse des kantonalen Gymnasiums in Zürich ein, wo ich im Herbst 1917 an der Literarabteilung die Maturitätsprüfung ablegte. Im selben Herbst wurde ich an der philosophischen Fakultät der Universität Zürich immatrikuliert, da ich mich dem Studium der Chemie widmen wollte. Im Dezember 1919 schloss ich die analytischen, und im März 1920 die präparativen Arbeiten ab. Im Sommersemester 1919 studierte ich in Genf, wo ich in dem unter Leitung von Prof. Ph. A. GUYE † stehenden Laboratorium arbeitete. Im Sommersemester 1920 wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert, wo ich mich an der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt unter Anleitung von Herrn Prof. Fr. Fichter der Ausführung vorliegender Arbeiten widmete. Die Arbeit wurde im März 1922 abgeschlossen.

Ich fühle es als angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Fr. Fichter für die Anregung zu diesen Arbeiten, für seine Ratschläge und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen an dieser Stelle meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Die Propädeutika in anorganischer, organischer und physikalischer Chemie legte ich im Sommersemester 1920 und 21 ab.

Seit Januar 1922 bin ich als Unterrichtsassistent im analytischen Laboratorium tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

in Zürich: C. A. Agthe, R. Fueter, U. Grubenmann, G. Jantsch, P. Karrer, A. Lifschitz, K. W. Meissner, E. Meyer, A. Werner †.

in Genf: E. Briner, Ph. A. Guye †.

in Basel: A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmid, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

BUCHDRUCKEREI STÄFA VORM. GUL